

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

a

(11)Publication number : 03-213870

(43)Date of publication of application : 19.09.1991

(51)Int.Cl. G03G 5/147

(21)Application number : 02-074926

(71)Applicant : SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1990

(72)Inventor : HAYASHI SHIGENORI  
YAMAZAKI SHUNPEI

(30)Priority

Priority number : 01302401

Priority date : 20.11.1989

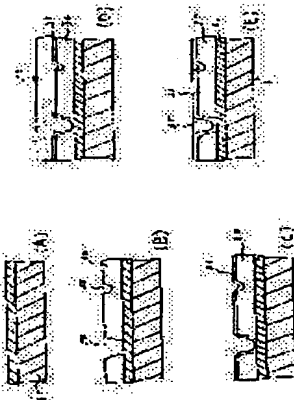
Priority country : JP

## (54) MANUFACTURE OF ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent occurrence of image trailing by filling recesses of pinholes and cracks present in a protective layer with an insulating material.

**CONSTITUTION:** The insulating material 35 is used for filling the recesses 34, such as pinholes and cracks, present at least in the protective layer of the electrophotographic sensitive body formed by successively laminating on a conductive substrate an organic type photosensitive layer 30 and, when needed, an interlayer, and the protective layer 33 on the upper most surface. As a result, the obtained surface is so smooth that foreign matter occurring in the electrophotographic process cannot attach or adhere to it, thus permitting image blurring matter to be made difficult to exist on the surface of the photosensitive body by positively filling the recesses 34 present in the protective layer 33 on the organic photosensitive layer 30 with the insulating material 35, and therefore, the obtained photosensitive body to be high in durability, and freed of problems, such as image trailing.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

9

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑬ 公開特許公報(A) 平3-213870

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 03 G 5/147

識別記号 庁内整理番号  
6956-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)9月19日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全12頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用感光体の作製方法

⑯ 特 願 平2-74926

⑰ 出 願 平2(1990)3月23日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)11月20日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-302401

㉑ 発 明 者 林 茂 則 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

㉒ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用感光体の作製方法

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に有機感光体層を形成する工程と、該工程の後、保護層を形成する工程と、該工程の後、前記保護層に存在するピンホール又はクラックの凹部に絶縁性材料を充填する工程を有することを特徴とする電子写真用感光体の作製方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記絶縁性材料をロールコーター方式により塗工し、前記保護膜に存在するピンホール又はクラックの凹部に前記絶縁性材料を積極的に充填することを特徴とする電子写真用感光体の作製方法。

3. 特許請求の範囲第1項において、前記保護膜上に絶縁性材料を塗工した後、スキージでその塗工面をなぞることにより、前記保護膜に存在するピンホール又はクラックの凹部に

前記絶縁性材料を積極的に充填するとともに、不用な前記絶縁性材料を除去することを特徴とする電子写真用感光体の作製方法。

4. 導電性支持体上に有機感光体層を形成する工程と、前記工程の後保護層を形成し、仮に電子写真用感光体を完成させた後、前記電子写真用感光体を用いて、電子写真プロセスを行った後に、前記保護層に存在するピンホール又はクラックの凹部に絶縁性材料を充填する工程とを有することを特徴とする電子写真用感光体の作製方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は有機系感光体上に表面保護層を有して成る電子写真用感光体の作製方法に関する。

「従来技術」

従来、電子写真方式に於いて使用される感光体としては、導電性支持体上にセレンなどの無機系光導電材料をバインダー中に分散させたもの、ポリ-N-ビニルカルバゾールとトリニトロフルオ

レオンあるいはアゾ顔料などの有機系光導電材料を用いたもの、及び非晶質シリコン系材料を用いたもの等が一般に知られている。

ここにいう「電子写真方式」とは一般的に光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によって帯電させ、次いで像露光し、露光部のみの電荷を選択的に散逸せしめて静電潜像を得、この潜像部を染料、顔料などの着色材と高分子物質などの結合剤とから構成される検電微粒子（トナー）で現像し可視化して画像を形成する様にした画像形成法の一つである。

この様な電子写真法に於いて感光体に要求される基本的な特性としては

- (1)暗所で適当な電位に帯電できること。
- (2)暗所において電荷の散逸がすくないこと。
- (3)光照射によって速やかに電荷を散逸せしめること。

などが挙げられる。

上記の各感光体はこれらの基本的な特性以外に実使用上それぞれ優れた特徴及び欠点を有している。

この感光層の摩耗は、帯電電位の減少をひきおこし、また局所的な傷はコピー上でスジ状の異常画像を発生させる原因になり、いずれも感光体寿命を左右する重要な問題である。

この様な欠点を解消する為に有機系感光層の表面に保護層を設けて、複写機内外で受ける機械的負荷に対する耐久性を改善する方法が提案されている。

たとえば、感光層の表面に有機フィルムを設ける方法（特公昭38-15446）、無機酸化物を設ける方法（特公昭43-14517）、接着層を設けた後絶縁層を積層する方法（特公昭43-27591）、或いはプラズマCVD法・光CVD法等によって $a-Si$ 層、 $a-Si:N:H$ 層、 $a-Si:O:H$ 層等を積層する方法（特開昭57-179859、特開昭59-58437）などが開示されている。又近年、高硬度ダイヤモンド状カーボン膜の保護層への応用が活発化している。

たとえば、感光層上に無定形炭素又は硬質炭素から成る保護層を設けたもの（特開昭60-249155）、

るが、なかでも近年は製造コストが安い、環境汚染が少ない、比較的自由的な感光体設計ができる等の理由により、有機系感光体の発展が著しい。

一般に有機系感光体とは電荷輸送材料を結着樹脂の中へ分散あるいは溶解して導電性支持体上に塗布したものであり、ひとつの層で電荷保持、電荷発生、電荷輸送の機能を有する単層型と電荷発生の機能を有する電荷発生層（CGL）、帯電電荷の保持とCGLから注入された電荷の輸送機能を有する電荷輸送層（CTL）、更には必要に応じて支持体からの電荷の注入を阻止する、あるいは支持体での光の反射を防止する等の機能を有した層などを積層した構成の機能分離型とが知られている。

これらの有機系感光体は前述の様に優れた特徴を有しているが、有機材料であるがゆえに表面硬度が低く、複写プロセスでの実使用時に現像剤、クリーニング部材等から受ける機械的な負荷によって、摩耗や傷が発生しやすいという本質的な欠点も有している。

最表面にダイヤモンド状カーボン保護層を設けたもの（特開昭61-255352）、感光層上に炭素を主成分とする高硬度絶縁層を形成したもの（特開昭61-264355）、あるいは、有機感光層上に窒素原子、アルカリ金属原子等の原子を少なくとも含むプラズマ有機重合膜から成る保護層を設けたもの（特開昭63-97961～4）、有機感光層上にカルコゲン原子、II族原子、IV族原子、V族原子等の原子を少なくとも含むグロー放電により生成された非晶質炭化水素膜から成る保護膜を設けたもの（特開昭63-220166～9）などを挙げることができる。

これらの提案はいずれも有機系感光層の表面にイオンプロセス（スパッタリング、プラズマCVD、グロー放電法、光CVD法等）により作製した炭素又は炭素を主成分とする高硬度の薄膜（i-カーボン膜あるいはダイヤモンド状炭素膜という総称で呼ばれるもの）に属する。）を形成したものである。

「発明が解決しようとする問題点」

この様な方法によって有機系感光層の表面硬度

を上げることが可能になった。ところが表面が硬くなったがゆえに、感光体表面が摩耗しなくなった為に有機系感光層にもともと存在していたピンホール、クラック等の凹部がそのままの形状で残されることになった。このクラック内にボケ物質と言われる表面低抵抗化物質が入り込み、画像流れを発生させていた。

画像流れとは暗時において本来保持されるべき感光体表面電荷が感光体表面の低抵抗化により容易に移動して潜像がぼやけてしまい、画像が流れたようになってしまう事を言う。感光体表面の低抵抗化は帯電プロセス時のコロナ放電により発生する窒素酸化物、トナー中に含まれるリン酸化物等のボケ物質と言われるものが、空気中の水と反応してイオン化し、ここで発生した硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン、水酸基イオン、プロトン等が電荷移動のキャリアとなることより発生する。これらボケ物質は表面硬度を高くする以前よりその存在自身は知られていたが、表面硬度が低い故に問題が顕在化していなかった。す

なわち、柔らかい表面と一にボケ物質も感光体表面より除去されていたためである。

ところが、第7図に示すように表面保護層(33)により表面硬度を高くしたが故に有機系感光体層のクラックまたはピンホール等(34)がそのままの形状で保存されることになり、それらの凹部(34)にボケ物質が入り込み、ボケ物質が存在する近傍部分の表面を低抵抗化させ、高硬度の保護膜の凹部にこれらが存在するので、削り取られてゆくことなく、感光体表面上に常に存在することになりこれが画像流れの発生の原因となっていた。

#### 「発明の構成」

本発明はこれらの問題点を解決するために、導電性支持体上に有機系感光層、必要に応じて中間層と更に最表面に保護層を順次積層した構成を有する電子写真用感光体であって、少なくとも前記保護層に存在するピンホール、クラック等の凹部を充填している絶縁材料が設けられ、電子写真プロセスにおいて発生する異物が付着、吸着又は存在できない程度に平滑な表面を有することを特徴と

する電子写真用感光体である。

すなわち、第1図(B)に示すように有機感光体層(30)上の保護膜(33)に存在する凹部(34)に絶縁材料(35)を積極的に充填することにより、前述のボケ物質が感光体表面上に存在しにくい状態を実現し、画像流れ等の問題がない、耐久性の高い感光体を提供するものである。

本発明に使用される導電性支持体としては導電体、あるいは導電処理をした絶縁体を用いられる。

たとえばAl、Ni、Fe、Cu、Auなどの金属あるいは合金、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ガラス等の絶縁性基体上にAl、Ag、Au等の金属あるいは $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の導電材料の薄膜を形成したもの、導電処理をした紙等が例示できる。

また、導電性支持体の形状は特に制約はなく必要に応じて板状、ドラム状、ベルト状のものが用いられる。

この導電性支持体上に直接あるいは下引き層を介して設けられる有機系感光層には前述の様に単

層型と機能分離型とがある。

単層型感光層の例としては色素増感された酸化亜鉛、酸化チタン、硫化亜鉛等の光導電性粉体、セレン粉体、無定形シリコン粉体、スクアリック塩類料、フクロシアニン類料、アズレニウム塩類料、アゾ類料等を必要に応じて結着剤樹脂及び/又は後述する電子供与性化合物と共に塗布形成されたもの、またビリリウム系染料とビスフェノールA系のポリカーボネートとから形成される共晶錯体に電子供与性化合物を添加した組成物を用いたもの等が挙げられる。結着剤樹脂としては後述する機能分離型感光層と同様のものを使用することができる。この単層型感光層の厚さは5~30 $\mu\text{m}$ が適当である。

一方機能分離型感光層において画像露光により潜像電荷を発生分離させるための電荷発生層(CGL)としては、結晶セレン、セレン化合物等の無機光導電性粉体あるいは有機系染料料を結着剤樹脂に分散もしくは溶解させたものが用いられる。

電荷発生物質としての有機染料料として例えば、

シーアイビグメントブルー25 (カラーインデックス(CI)21180), シーアイビグメントレッド41 (CI 21200), シーアイアシッドレッド52 (CI 45100), シーアイベージックレッド3 (CI 45210), さらに、ポリフィリン骨格を有するフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクアリック塩顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料 (特開昭53-95033号公報に記載)、スチリルスチルベン骨格を有するアゾ顔料 (特開昭53-138229号公報に記載)、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料 (特開昭53-132547号公報に記載)、ジベンゾチオフィン骨格を有するアゾ顔料 (特開昭54-21728号公報に記載)、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料 (特開昭54-12742号公報に記載)、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料 (特開昭54-22834号公報に記載)、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料 (特開昭54-17733号公報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料 (特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料 (特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチ

リルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料 (特開昭54-17734号公報に記載)、カルバゾール骨格を有するトリアゾ顔料 (特開昭57-195767号公報, 同57-195768号公報に記載)等、さらにシーアイビグメントブルー16 (CI 74100)等のフタロシアニン系顔料、シーアイパッドブラウン5 (CI 73410), シーアイパッドダイ (CI 73030)9等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB (パンオレット社製)、インダスレンスカーレットR (バイエル社製)等のベリレン系顔料等を使用することができる。

これらの電荷発生物質は単独で、あるいは2種類以上併用して用いられる。

結着剤樹脂は、電荷発生物質100重量部に対して0~100重量部用いるのが適当であり、好ましくは0~50重量部である。

これらの有機染料顔料と併用される結着剤樹脂としてはポリイミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリエーテルなどの縮合系樹脂並びにポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ-N-ビニ

ルカルバゾール、ポリビニルブチラール、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の重合体および共重合体等の接着性、絶縁性樹脂が挙げられる。

電荷発生層は、電荷発生物質を必要ならばバインダー樹脂とともに、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサン、ジクロルエタン等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミルなどにより分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより形成できる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート法などを用いて行なうことができる。

電荷発生層の膜厚は、0.01~5  $\mu\text{m}$ 程度が適当であり、好ましくは0.1~2  $\mu\text{m}$ である。

電荷発生物質として結晶セレン又はセレン化ヒ素合金等の粒子を用いる場合は電子供与性結着剤及び/又は電子供与性有機化合物と併用される。このような電子供与性物質としてはポリビニルカルバゾールおよびその誘導体(例えばカルバゾール骨格に塩素、臭素などのハロゲン、メチル基、ア

ミノ基などの置換基を有するもの)、ポリビニルピレン、オキサジアゾール、ピラゾリン、ヒドラゾン、ジアリールメタン、 $\alpha$ -フェニルスチルベン、トリフェニルアミン系化合物などの窒素含有化合物およびジアリールメタン系化合物等があるが、特にポリビニルカルバゾールおよびその誘導体が好ましい。またこれらの物質を混合して用いても良い。混合して用いる場合もポリビニルカルバゾールおよびその誘導体に他の電子供与性有機化合物を添加するのが好ましい。この種の無機系電荷発生物質の含有量は層全体の30~90重量%が適当である。また無機系電荷発生物質を用いた場合の電荷発生層の厚さは0.2~5  $\mu\text{m}$ が適当である。

電荷輸送層(CTL)は帯電電荷を保持させ、かつ露光により電荷発生層で発生分離した電荷を移動させて保持していた帯電電荷と結合させることを目的とする層である。帯電電荷を保持させる目的達成のために電気抵抗が高いことが要求され、また保持した帯電電荷で高い表面電位を得る目的を達成するためには、誘電率が小さくかつ電荷移

動性が良いことが要求される。

これらの要件を満足させるための電荷輸送層は、電荷輸送物質および必要に応じて用いられるバインダー樹脂より構成される。すなわち、以上の物質を適当な溶剤に溶解ないし分散してこれを塗布乾燥することにより電荷輸送層を形成することができる。

電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質がある。

正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- $\gamma$ -カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ビレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノステリル)アントラセン、1,1-ビス-(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、ステリルアントラセン、ステリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 $\alpha$ -フェニルスチ

ルベン誘導体等の電子供与性物質が挙げられる。

電子輸送物質としては、たとえば、クロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4 $\beta$ -インデノ(1,2-b)チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェノン-5,5-ジオキサイドなどの電子受容性物質が挙げられる。

これらの電荷輸送物質は、単独又は2種類以上混合して用いられる。

また、必要に応じて用いられるバインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカ

ーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、モノクロルベンゼン、ジクロルエタン、塩化メチレンなどが用いられる。

電荷輸送層の厚さは5~100 $\mu$ m程度が適当である。また電荷輸送層中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、バインダー樹脂に対して0~30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類が使用され、その使用量はバインダー樹脂に対し

て、0~1重量%程度が適当である。

これらのCGLとCTLは支持体上に支持体側からCGL、CTLの順に積層しても、CTL、CGLの順に積層してもかまわない。

感光体の表面に存在するピンホール、クラック等の凹部を充填する絶縁材料としては、下地材料である保護膜とのなじみが良く、凹部を充填できる程度に流動活性の高い必要がある。

このような材料の例とは、半導体製造工程で用いられるフォトレジスト、エポキシ樹脂や前述のCTL又はCGLに使用される有機樹脂等が挙げられる。

また、凹部が保護膜の下有機感光体にまで達していた場合には、有機感光体が侵されないように使用する溶媒、絶縁材料等を選ぶ必要がある。

特に、下地材料である有機系感光層と同じ材料を使用した場合、下地材料とのなじみが良好であった。

本発明における炭素または炭素を主成分とする被膜及びその作成方法を以下に述べる。

第3図は本発明で用いることのできる装置の一例を示す。図面において、プラズマCVD装置の反応容器(7)はロード／アンロード用予備室(7')とゲート弁(9)で仕切られている。ガス系(20)において、キャリアガスを(21)より、反応性気体を(22)より、添加物気体を(23)より、反応容器のエッチング用気体を(24)より、バルブ(28)、流量計(29)をへて反応容器(7)中にノズル(25)より導入する。

反応容器(7)では、第4図(A)、(B)に示す如く、枠構造体(2)(電極側よりみて四角または六角形の枠構造を有する)を有し、この上方および下方の開口部には、この開口部を覆うようにフード(8)、(8')を有する。このフード(8)、(8')に配設された一対の同一形状を有する第1および第2の電極(3)、(3')をアルミニウムの金属メッシュで構成せしめる。反応性気体はノズル(25)より下方向に放出される。第3の電極はアルミニウムシリンダー状支持体上に有機系感光層を設けたものとし、直流的には感光層が絶縁材料であるが、ここに第2の交番電圧を加え、交流的には實質的に導体化してバ

イアスを印加した。この基体(1)上の被形成面(1')を一対の電(3)、(3')で生成されるプラズマ中に保持させて配設した。基体(1-1)、(1-2)、... (1-n) 即ち(1)には被形成面(1'-1)、(1'-2)、... (1'-n)を有し、第2の交番電圧と負の直流バイアスが印加された1~500kHzの交番電圧が印加されている。この場合の直流バイアスは第2の交番電圧源と基体である第3の電極の間に設置したコンデンサ(図示せず)に第2の交番電圧により蓄積される自己バイアスと直流電源により積極的に印加される直流バイアスのどちらでもよい。第1の高周波の交番電圧によりグロー放電のプラズマ化した反応性気体は、反応空間(40)に均一に分散し、このプラズマは(2)、(8)、(8')により取り囲まれるようにし、この外側の外部空間(6)にはプラズマ状態で反応性気体が剥離しないようにして反応容器内壁に被膜が付着しないようにした。また反応空間でのプラズマ電位を均質にした。

さらにプラズマ反応空間での電位分布をより等しくさせるため、電源系(14)には二種類の周波数

の交番電圧が印加できるようになっている。第1の交番電圧は1~100MHzの高周波であり、一対をなす2つの電源(15-1)、(15-2)よりマッチングトランス(16-1)、(16-2)に至る。このマッチングトランスでの位相は位相調整器により調整し、互いに180°または0°ずれて供給できるようにしている。そして対称型または同相型の出力を有し、トランスの一端(4)及び他端(4')は一対の第1および第2の電極(3)、(3')にそれぞれ連結されている。また、トランスの出力側中点(5)は接地レベルに保持され、第2の1~500kHzの交番電界(17)が印加されている。その出力はコンデンサ(図示せず)を通して基体(1-1')、(1-2')、... (1-n') 即ち(1)またはそれらに電気的に連結するホルダ(2)の第3の電極に連結されている。

かくして反応空間にプラズマ(40)が発生する。排気系(10)は、圧力調整バルブ(11)、ターボ分子ポンプ(12)、ロータリーポンプ(13)をへて不要気体を排気する。

これらの反応性気体は、反応空間(40)で0.001

~1.0torrとし、この枠構造体(2)は四角形または六角形を有し、例えば四角形の場合は第4図(A)に示す如き巾75cm、奥行き75cm、縦50cmとした。そしてこの中に被形成面を有する筒状基体を(1-1)、(1-2)、... (1-n)に示す如く、ここでは16本を互いに等間隔で配設する。その外側の枠構造(2)の内側にも等電界を形成するためのダミーの母材(1-0)、(1-n+1)を配設している。かかる空間において、1~100MHzの高周波を0.5~5kW(単位面積あたり0.3~3W/cm<sup>2</sup>)で第1の高周波電圧を加える。さらに第2の交番電圧による交流バイアスの印加により、被形成面上には-10~-600Vの負自己バイアス電圧が印加されており、この負の自己バイアス電圧により加速された反応性気体を基体上でスパッタしつつ成膜し、かつ緻密な膜とすることができる。この負自己バイアス電圧を制御することにより被膜の硬さを制御することができるが、これは本発明に用いる炭素膜形成方法の特徴の1つである。

キャリアガスとして水素またはアルゴンを、反



応性気体としてメタン、エチレン等炭化水素または弗化炭素等の炭化 気体を、 加物気体として弗化窒素、アンモニア等の窒素化合物を用いることができる。反応容器のエッチング用気体として酸素もしくは弗化窒素、弗化炭素等の弗化物気体を用いることができる。反応気体として例えばエチレンと弗化窒素とを導入すると、窒素と弗素が添加されたダイヤモンド状炭素膜(DLCともいうが、添加物が添加されたDLCを含めて本発明においては炭素または炭素を主成分とする被膜という)が成膜できる。

反応性気体は、例えばエチレンと弗化窒素の混合気体とし、その割合は $\text{NF}_3/\text{C}_2\text{H}_4=1/20\sim 4/1$ とする。この割合を可変することにより、被膜の透過率および比抵抗を制御することができる。

基体の温度は代表的には室温に保持させるが必要に応じて加熱または冷却を行ってもよい。

上記のような方法で作成された炭素または炭素を主成分とする被膜の代表的な特性は $\text{sp}^2$ 軌道を有するダイヤモンドと類似のC-C結合を作り、

ビッカース硬度 $100\sim 3000\text{kg/mm}^2$ 、比抵抗(固有抵抗) $1\times 10^7\sim 1\times 10^{11}\Omega\text{cm}$ を有するとともに、光学的エネルギーバンド巾( $E_g$ という)が $1.0\text{eV}$ 以上、好ましくは $1.5\sim 5.5\text{eV}$ を有する赤外または可視領域で透光性のダイヤモンドと類似の特性を有するものである。

本発明の炭素または炭素を主成分とする被膜は保護層として用いるものであり、膜厚は $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 、比抵抗は $10^8\sim 10^{11}\Omega\text{cm}$ 好ましくは $10^8\sim 10^{11}\Omega\text{cm}$ とするのが良い。

また、本発明の保護膜として使用した炭素または炭素を主成分とする被膜は多層に積層することもできる。

また、この他保護膜としては、窒化珪素膜、酸化珪素膜、炭化珪素膜その他多数の材料を保護膜として使用することが可能で、本発明の思想を変更することなく適用することができる。但し、保護膜を炭素または炭素を主成分とする被膜以外を使用した場合には、下地材料である有機系感光

層との密着性に問題が生じる可能性があり、その場合は保護膜の作成条件を下地材料に合わせて変更したり、複数の材料の保護膜を積層して、密着性をあげる等の他の技術が必要となる。

保護層のクラックまたはピンホールに充填する絶縁材料としては、流動性が高く、微小な空隙に充填する材料が好ましい。

その例としては、フォトレジスト、ポリイミド、アルコール溶液に溶解された有機系酸化珪素、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の溶媒を飛ばした後に被膜を形成する材料、又は、下地材料である有機系感光層を構成する前述のような材料を使用することができる。

以下に実施例に従い本発明を示す。

#### 「実施例1」

この実施例は第1図(A)に示す如きシリンダー状有機系感光層上に炭素または炭素を主成分とする被膜を作製する例を示す。

第1図(A)、(B)において、本発明の円筒状の静電複写用ドラムの断面図を示す。その要部の拡大

図を第1図(B)に示す。

またその形成工程の概略図を第2図(A)～(E)に示す。

アルミ製シリンダー状支持体(1)(外形 $40\text{mm}\phi$ 、長さ $250\text{mm}$ )に下記組成比の混合物をボールミルで12時間分散し調整した下引形成液を乾燥後の膜厚が約 $2\mu\text{m}$ になる用に浸漬法で塗工し下引層(31)を形成し、第2図(A)の状態を得た。

#### (下引層形成液)

T10:(石原産業社製 タイベーク) 1重量部  
ポリアミド樹脂(東レ社製 CH-8000) 1重量部  
メタノール 25重量部

この下引層上に下記処方の電荷発生層塗工液を浸漬塗工し、 $120^\circ\text{C}$ で10分間乾燥させ、膜厚約 $0.15\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

#### (電荷発生層塗工液)

下記構造のトリスアゾ顔料 30重量部

以下余白

特開平3-213870 (B)

ポリエステル樹脂 (東洋紡社製 バイロン)

12重量部

シクロヘキサン

350重量部

上記混合物をボールミルで72時間分散した後さらにシクロヘキサン：メチルエチルケトン＝1：1（重量比）の混合溶媒500重量部で希釈調整する。

次いでこの電荷発生層上に下記の処方電荷輸送層塗工液を乾燥後の膜厚が約20 $\mu$ mになるように浸漬塗工して電荷輸送層を設けた。

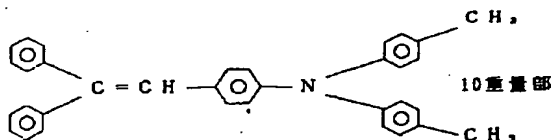
本実施例では、この電荷発生層及び電荷輸送層を有機感光体層(30)という。

この状態を第2図(B)に示す。

この状態の有機感光体層(30)には、ピンホール、クラック等の凹部(34)が存在する。この凹部が形成される原因としては、塗膜工程でのゴミ、基体の傷、下引層の凹凸、有機感光体自身の割れ等種々の原因が考えられる。

以下余白

(電荷輸送層塗工液)



ポリカーボネート 10重量部

(商品名 パンライトC1400:帝人化成製)

シリコン油 0.0002重量部

(商品名 KF50:信越シリコン製)

テトラヒドロフラン 80重量部

この有機系感光層表面の $O_2$ 、 $H_2O$ 等の形で付着する酸素を取り除くため、水素によるプラズマ処理を行った。 $H_2$ 流量50SCCMとし、第1の交番電界(13.56MHz)によりプラズマを発生させ、第2の交番電界(50kHz)によりバイアスを加えた。この時のバイアス電圧のDC成分は-100Vであった。

この後炭素または炭素を主成分とする被膜を以下のようにして形成させた。

前述の第3図の装置を用い、前述の方法で $HF_3$ の流量を5SCCM、 $C_2H_4$ の流量を80SCCM、反応圧力0.05Torr、第1の交番電界周波数13.56MHz、その出力400W、第2の交番電界周波数250kHz、その電圧振幅100V、直流バイアス-50Vとして有機系感光体上に比抵抗 $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ の赤外または可視光に対し、透光性のアモルファス構造または結晶構造を有する第1の炭素または炭素を主成分とする被膜(33)を0.8 $\mu$ m(中央部)生成させた。成膜速度は500 $\text{\AA}/\text{分}$ 、硬度はビッカース硬度1500Kg/ $\text{mm}^2$ 、光学的エネルギーバンド巾は2.4eVを有していた。

かくして有機系感光層(30)上に炭素を主成分とする被膜、特に炭素中に水素を30原子%以下含有するとともに、0.3～3原子%酸素が混入し、また0.3～10原子%の窒素を混入させた炭素を形成させることができた。この状態を第2図(C)に示す。

また、感光層と炭素または炭素を主成分とする被膜との界面に存在する酸素原子の数は1原子%

以下であった。

次に保護層である炭素又は炭素を主成分とする被膜(33)表面に存在するピンホールまたはクラックの凹部(34)を埋める。

第5図に示すようなロールコーティング装置を使用し、保護膜の表面に存在するピンホールまたはクラックの凹部(34)に絶縁材料(36)を積極的に充填した。

この絶縁材料(36)としては本実施例の場合ポジ型のフォトレジストを使用した。また、充填するピンホールまたはクラックの寸法が小さいので、このレジストの粘度50CP以下のものを使用した。それ以上の場合凹部への回り込み難しいまたは非常に時間を要するので50CP以下の粘度が好ましかった。本実施例においては5CPの粘度のレジストを使用した。

このレジストを第5図に示す溶液溜め(38)に入れコーティングロール(37)を1000回/分の回転数で回転させて、レジストをロールになじませた後に感光体のシリンダーを圧力を加えて密着

させ、2~10回転して、感光体シリンダーの保護膜上にレジストを塗布し、第2図(D)に示すような感光体(30)上全面にレジスト(36)を形成した。次にこのレジストをブリーク(50℃、10分)した後に波長400nm付近の紫外光を3秒感照射し、所定の現像液にて現像しピンホールまたはクラックの凹部(34)にフォトレジストを残し他の部分のレジストを除去した。

この時、紫外光を長時間露光し過ぎるとピンホールまたはクラックのフォトレジストまで充分な光が到達し凹部のレジストまで現像処理時に除去されてしまう。

その為この露光時間は事前の条件出しを必要とする。

次にこの凹部のレジストを再度ブリーク(75℃30分)して、第2図(E)のように平滑な表面を持つ電子写真用感光体を完成させた。

#### 「実施例2」

本実施例は実施例1における保護層に存在する凹部に充填するとして電荷輸送層に使用したもの

と同じ材料を用いた場合の例である。

静電複写用ドラム上に実施例1と同様の方法で有機系感光層(30)、保護層(33)を形成した後に電荷輸送層に使用したものと同じ材料に浸漬塗工したのち熱処理を施し溶媒を飛ばして、表面上に有機膜を形成した。この感光体シリンダー表面にスキージ等の金属片をあて、表面の有機膜を除去し凹部のみにこの電荷輸送層と同じ有機膜を充填し表面が平滑な電子写真用感光体を完成した。

#### 「実施例3」

本実施例では実施例1における保護層に存在する凹部に充填するとして電荷輸送層に使用したものと同じ材料を用いた場合の例である。

静電複写用ドラム上に実施例1と同様の方法で有機系感光層(30)、保護層(33)を形成して、板に感光体を完成させる。

次に実際に第6図のような電子写真装置(41)にセットし、1000回~15000回電子写真プロセスを行う次にこの感光体を電子写真装置より取り出し、感光体層の表面を洗浄し、表面上

に存在する低抵抗化物質を除去後、実施例2と同様に保護膜表面の凹部に電荷輸送層とおなじ材料を使用して絶縁膜を充填して電子写真用感光体を完成した。

本実施例の場合、実際に電子写真装置(41)に搭載され、実際のプロセスで発生したクラックをも絶縁物で充填するので、それ以後は新たなクラックの発生が無い為、これ以後電子写真プロセスにおいて白抜け、白帯が新たに発生する事がなかった。

#### 「比較例」

実施例1と同様の方法で感光体を形成した後、実施例1で行ったような保護膜上の凹部を充填する処理を行わなかった感光体とを比較実験した。これら実施例及び比較例により作製された感光体それぞれを同一の電子写真装置(41)に搭載し電子写真プロセスを1000回行った後1時間電子写真装置(41)を通電状態で放置すると言った試験工程を1サイクルとして5サイクル行った後の評価用原稿のコピーを比較した。

結果、本発明の感光体の場合白抜け、白帯等は発生せず、比較例の感光体の方には白帯白抜けが発生していた。

また、感光体表面の表面抵抗を測定したところ本発明の感光体はその初期の表面抵抗に比べて、抵抗値のオーダーは変化せずその変化率（初期の抵抗値を測定値で割ったもの）は1.2～2.5の範囲に入っていた。

また、比較例の抵抗値の変化率は50～1000と大きな表面抵抗の変化を示していた。

#### 「効果」

本発明は導電性支持体上に有機系感光層、保護層をこの順に積層した構成の電子写真用感光体において、保護層の表面に存在するピンホール、クラック等の凹部に絶縁物を充填して、平滑な表面を持つ感光体を實現し、感光体表面に部分的に低抵抗領域が形成されることを防止し、電子写真プロセスでの白帯、白抜け等の不良を無くしたものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の円筒状基体に炭素または炭素を主成分とする被膜をコートした例を示す。

第2図は本発明の感光体を形成する工程の概略図を示す。

第3図は本発明のプラズマCVD装置の概要を示す。第4図(A)、(B)は第2図で示したプラズマCVD装置における基体の配設方式を示す。

第5図は本発明の感光体を作成する際に使用したローラコーターの概略図である。

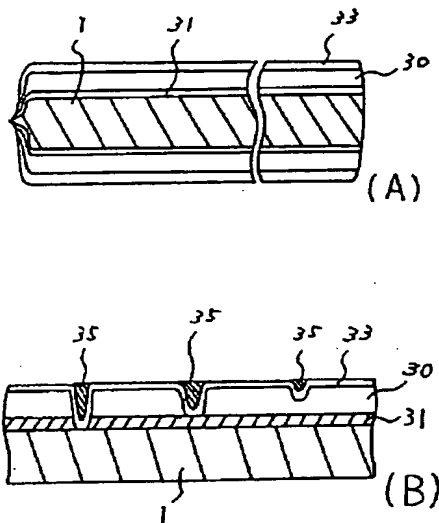
第6図は本発明の感光体を組み込んだ静電複写機を示す。

第7図は従来の感光体表面の拡大断面図を示す。

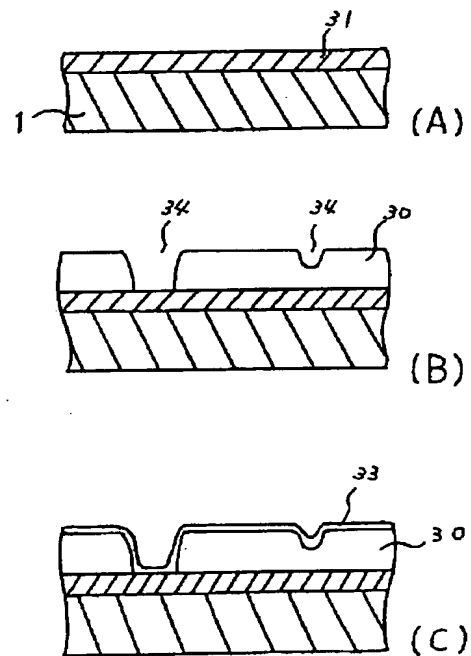
特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平

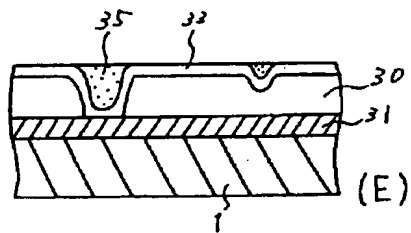
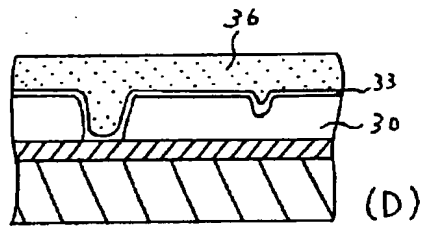
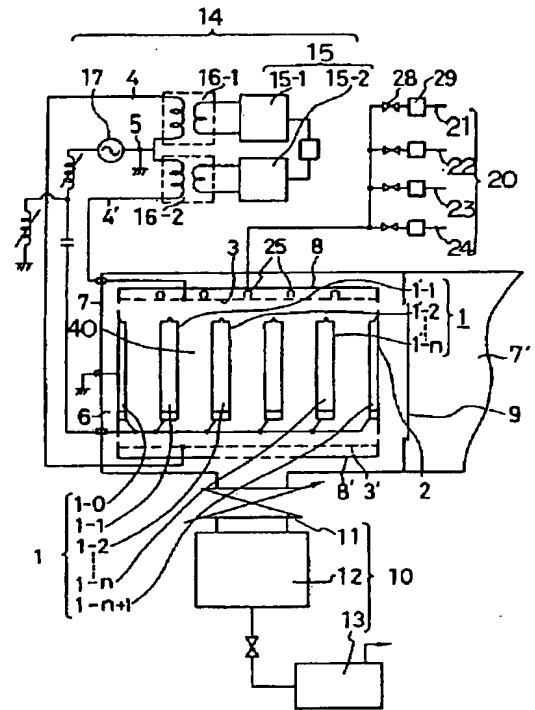


第 1 図



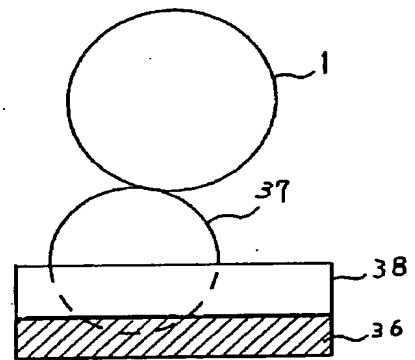
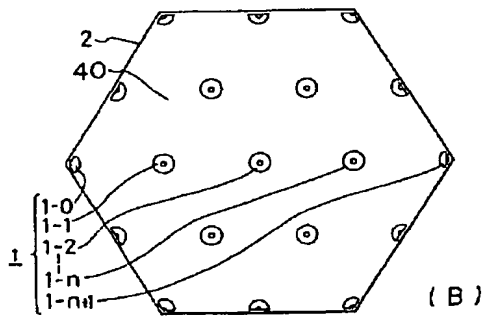
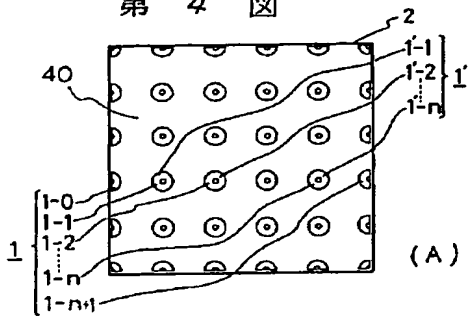
第 2 図

第 3 図



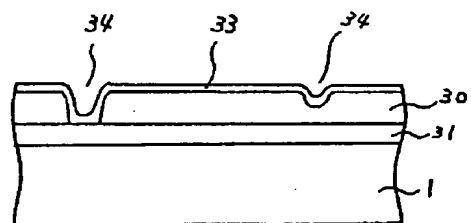
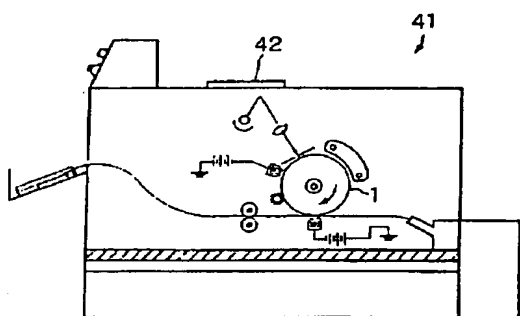
第 2 図

第 4 図



第 5 図

第 6 図



第 7 図